

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 8 月 1 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 3 5 4 0 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 3 5 4 0 5]

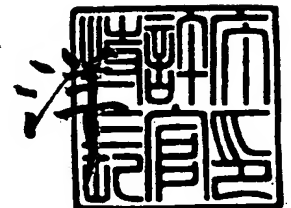
出 願 人 株式会社ブリヂストン
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 5 年 2 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 1 0 2 2 8

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 P02-065

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 3/18

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1

 【氏名】 大野 信吾

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1

 【氏名】 小林 太一

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1

 【氏名】 杉村 孝之

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1

 【氏名】 吉川 雅人

【特許出願人】

 【識別番号】 000005278

 【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【代理人】

 【識別番号】 100100354

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 江藤 聡明

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 119438

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機色素増感型太陽電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に透明電極を有する透明基板、その透明電極上に形成された金属酸化物半導体膜及びその半導体膜表面に吸着した有機色素からなる有機色素増感型金属酸化物半導体電極と、この電極に対向して設けられた対電極とからなり、さらに両電極間にレドクス電解質が注入されてなる有機色素増感型太陽電池であって、

該透明基板が透明有機ポリマー基板であり、且つ該対電極が、有機ポリマー基板上に設けられていることを特徴とする有機色素増感型太陽電池。

【請求項 2】 該対電極と有機ポリマー基板との間に、該透明電極が設けられていることを特徴とする有機色素増感型太陽電池。

【請求項 3】 対電極を有する有機ポリマー基板が、高反射率を有する請求項 1 又は 2 に記載の有機色素増感型太陽電池。

【請求項 4】 対電極を有する有機ポリマー基板が、模様及び／又は着色を有する請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の有機色素増感型太陽電池。

【請求項 5】 対電極を有する有機ポリマー基板が、透明基板である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の有機色素増感型太陽電池。

【請求項 6】 透明有機ポリマー基板又は有機ポリマー基板の材料が、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート又はフッ素樹脂である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の有機色素増感型太陽電池。

【請求項 7】 金属酸化物半導体膜が、気相成膜法により形成されている請求項 1 ～ 6 に記載の有機色素増感型太陽電池。

【請求項 8】 気相成膜法が、物理蒸着法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法またはプラズマCVD法である請求項 7 に記載の有機色素増感型太陽電池。

【請求項 9】 気相成膜法が、対向 2 極ターゲット方式スパッタリング法、デュアルカソード型スパッタリング法又は反応性スパッタリング法である請求項 7 又は 8 に記載の有機色素増感型太陽電池。

【請求項 1 0】 金属酸化物半導体膜が、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化ニオブ、酸化タングステン又は酸化インジウム、或いはこれらの金属酸化物に他の金属若しくは他の金属酸化物をドーピングしたものから形成されている請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の有機色素増感型太陽電池。

【請求項 1 1】 金属酸化物半導体膜が、酸化チタンである請求項 1 ～ 1 0 のいずれかに記載の有機色素増感型太陽電池。

【請求項 1 2】 金属酸化物半導体膜が、アナタース型酸化チタンである請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の有機色素増感型太陽電池。

【請求項 1 3】 対電極を有する有機ポリマー基板の裏面に、接着剤層を介して離型フィルムは貼付されている請求項 1 ～ 1 2 のいずれかに記載の有機色素増感型太陽電池。

【請求項 1 4】 接着剤層が、エチレン／酢酸ビニル共重合体又は粘着性アクリル樹脂を含む請求項 1 3 に記載の有機色素増感型太陽電池。

【請求項 1 5】 請求項 1 ～ 1 3 のいずれかに記載の有機色素増感型太陽電池が、対電極を有する透明有機ポリマー基板の裏面を、接着剤層を介して基材の表面に貼付することにより接合されている建材。

【請求項 1 6】 基材が窓ガラスである請求項 1 5 に記載の建材。

【請求項 1 7】 基材が屋根材である請求項 1 5 に記載の建材。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機色素増感型太陽電池、この太陽電池を有する窓ガラス、屋根材等の建材に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、省エネルギー、資源の有効利用や環境汚染の防止等の面から、太陽光を直接電気エネルギーに変換する太陽電池が注目され、開発が進められている。

【0 0 0 3】

太陽電池は、光電変換材料として、結晶性シリコン、アモルファスシリコンを

用いたものが主流である。しかしながら、このような結晶性シリコン等を形成するには多大なエネルギーを要し、従ってシリコンの利用は、太陽光を利用する省エネルギー電池である太陽電池の本来の目的とは相反するものとなっている。また多大なエネルギーを使用する結果として、光電変換材料としてシリコンを用いる太陽電池は高価なものとならざるを得ない。

【 0 0 0 4 】

光電変換材料は、電極間の電気化学反応を利用して光エネルギーを電気エネルギーに変換する材料である。例えば、光電変換材料に光を照射すると、一方の電極側で電子が発生し、対電極に移動する。対電極に移動した電子は、電解質中をイオンとして移動して一方の電極にもどる。すなわち、光電変換材料は光エネルギーを電気エネルギーとして連続して取り出せる材料であり、このため太陽電池に利用される。

【 0 0 0 5 】

光電変換材料として、シリコンを用いず、有機色素で増感された酸化物半導体を用いた太陽電池が知られている。Nature, 268 (1976), 402頁に、酸化亜鉛粉末を圧縮成形し、1300℃で1時間焼結して形成した焼結体ディスク表面に有機色素としてローズベンガルを吸着させた金属酸化物半導体電極を用いた太陽電池が提案されている。この太陽電池の電流／電圧曲線は、0.2Vの起電圧時の電流値は約25μA程度と非常に低く、その実用化は殆ど不可能と考えられるものであった。しかしながら、前記シリコンを用いる太陽電池とは異なり、使用される酸化物半導体及び有機色素はいずれも大量生産されており、且つ比較的安価なものであることから、材料の点からみると、この太陽電池は非常に有利であることは明らかである。

【 0 0 0 6 】

光電変換材料として、前記のように有機色素で増感された酸化物半導体を用いた太陽電池としては、前記のもの以外に、たとえば、特開平1-220380号公報に記載の金属酸化物半導体の表面に、遷移金属錯体などの分光増感色素層を有するもの、また、特表平5-504023号に記載の、金属イオンでドーブした酸化チタン半導体層の表面に、遷移金属錯体などの分光増感色素層を有するも

のが知られている。

【0 0 0 7】

上記太陽電池は実用性のある電流／電圧曲線が得られない。電流／電圧曲線が実用性レベルに達した分光増感色素層を有する太陽電池として、特開平 1 0 - 9 2 4 7 7 号公報に、酸化物半導体微粒子集合体の焼成物からなる酸化物半導体膜を用いた太陽電池が開示されている。このような半導体膜は、酸化物半導体微粉末のスラリーを透明電極上に塗布し、乾燥させ、その後 5 0 0 ℃、1 時間程度で焼成させることにより形成している。

【0 0 0 8】

【発明が解決しようとする課題】

このような有機色素増感型金属酸化物半導体膜を用いた有機色素増感太陽電池は、一般に半導体膜の両側をガラス基板で挟んだ構成を採っている。このような太陽電池の設置場所としては、通常、屋上或いは屋根の上であるが、ガラス基板を使用しているため柔軟性が無く、貼り合わせが困難なことから太陽電池は独立して設置されていた。

【0 0 0 9】

本発明者等は、今後、さらに使い易い太陽電池が求められるであろうとの観点から検討を重ねた。その結果、以下の結論に到った。即ち、柔軟で貼付しやすく、またガラス等に貼付しても透明性が維持されるような有機色素増感太陽電池、また柔軟性があるかつ着色、模様、高反射性等を有することにより意匠性、装飾性を備えた貼付可能な太陽電池が、使いやすさの点から有用であり、さらにまたこのような太陽電池が貼付等により設置された屋根材、壁材等の建材も、容易に使用することができ便利である。

【0 0 1 0】

従って、かかる点を鑑みなされた本発明の目的は、柔軟で設置しやすい有機色素増感型太陽電池を提供することにある。

【0 0 1 1】

また、本発明の目的は、柔軟で貼付しやすく、意匠性、装飾性のある有機色素増感型太陽電池を提供することにある。

【0012】

さらに、本発明の目的は、有機色素増感型太陽電池が設置された建材を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明は、表面に透明電極を有する透明基板、その透明電極上に形成された金属酸化物半導体膜及びその半導体膜表面に吸着した有機色素からなる有機色素増感型金属酸化物半導体電極と、この電極に対向して設けられた対電極とからなり、さらに両電極間にレッドクス電解質が注入されてなる有機色素増感型太陽電池であって、

該透明基板が透明有機ポリマー基板であり、且つ該対電極が有機ポリマー基板上に設けられていることを特徴とする有機色素増感型太陽電池にある。

【0014】

上記太陽電池において、該対電極と有機ポリマー基板との間に、該透明電極が設けられていることが好ましい。これにより通電性が向上する。対電極を有する有機ポリマー基板が、高反射率を有すること、意匠性、装飾性を示す着色及び／又は模様を有することが好ましい。高反射率にすることにより、太陽光の光エネルギーを有効に利用することができる。意匠性等を持たせることにより、太陽電池の設置場所の適用範囲が広がり、使いやすくなる。また、このような意匠性等を示す着色、模様は、太陽電池の裏面側に形成されているため着色、模様に直接当たる太陽光は光量は激減している。従って、この着色、模様は、太陽光から保護されることとなり、着色・模様の劣化が大幅に少なくなるとの利点を有する。

【0015】

さらに（透明）有機ポリマー基板の材料は、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート又はフッ素樹脂（例、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、ETFE（エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体））であることが好ましい。これらは透明性に優れている。

【0016】

また、対電極を有する有機ポリマー基板の裏面に、接着剤層を介して離型フィ

ルムが貼付されていることが好ましい。ガラス窓、壁材等の種々な場所への貼付が容易になる。接着剤層が、エチレン／酢酸ビニル共重合体又は粘着性アクリル樹脂を含むことが好ましい。耐久性に優れている。

【0017】

本発明は、上記の有機色素増感型太陽電池が、対電極を有する有機ポリマー基板の裏面を、接着剤層を介して基材の表面に貼付することにより接合されている建材にもある。

【0018】

基材が窓ガラスまたは屋根材であることが好ましい。

【0019】

なお、前記特開平 1 0 - 9 2 4 7 7 号公報の太陽電池では、いわゆるゾルゲル法により、酸化物半導体微粒子集合体の焼成物の酸化物半導体膜を形成している。このような形成方法は、塗布後、高温で長時間の加熱が必要なため、基材、透明電極にも耐熱性が要求される。通常の透明電極である I T O 等では、このような耐熱性を有していないため、特に耐熱性に優れた透明電極であるフッ素ドーパ酸化スズを用いる必要があるが、フッ素ドーパ酸化スズは、導電性が劣り、太陽電池のような大面積を必要とする用途には不適當である。

【0020】

本出願人は、色素吸着性の向上した金属酸化物半導体膜を低温で簡易に得ることができる有機色素増感型金属酸化物半導体膜及びこれを用いた有機色素増感太陽電池に関する出願を既に行っている（特願 2 0 0 1 - 3 1 4 3 3 4 号等）。これにより導電性に優れた透明電極上に有機色素増感型金属酸化物半導体膜の形成が可能となった。

【0021】

従って、本発明の金属酸化物半導体膜は、色素吸着性の向上した金属酸化物半導体膜で、低温で簡易に得ることができるものであることが好ましい。即ち、このような半導体膜は、一般に気相成膜法により形成されている。気相成膜法が、物理蒸着法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、C V D 法またはプラズマ C V D 法であることが好ましい。気相成膜法が、対向 2 極ター

ゲット方式スパッタリング法である；或いは反応性スパッタリング法であることが好ましい。金属酸化物半導体膜が、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化ニオブ、酸化タンゲステン又は酸化インジウム、或いはこれらの金属酸化物に他の金属若しくは他の金属酸化物をドーピングしたもの、特に酸化チタン、中でもアナタース型酸化チタンから形成されたものであることが好ましい。金属酸化物半導体膜の膜厚が、10 nm以上であることが好ましい。

【0022】

【発明の実施の形態】

以下図面を参照して、本発明の金属酸化物半導体電極を有する有機色素増感型太陽電池の実施の形態を詳細に説明する。

【0023】

図1は本発明の剥離シートを有する有機色素増感型太陽電池の実施形態の一例を示す断面図である。

【0024】

図1において、透明有機ポリマー基板1a、その表面に透明電極2aが設けられ、透明電極表面に、分光増感色素4が吸着した金属酸化物半導体膜3が形成され、その下方に透明電極と対向して対電極6（例、Pt電極）が設置されており、この対電極6は 有機ポリマー基板1bの上に設けられた透明電極2b上に形成されており、そして金属酸化物半導体膜3と対電極6との間に電解質（溶液）5が封入されている。さらに、透明有機ポリマー基板1bの裏面には、透明な接着剤層7を介して剥離フィルム8が貼付されている。

【0025】

この太陽電池は、上下の基板を可撓性のある有機ポリマーのフィルムであるため、剥離フィルムを除去して、種々な場所に貼付することができる。太陽電池に可撓性があるため、貼付すべき場所が完全に平面でなくても均一に結合させることができる。有機ポリマー基板1bは、透明なものでも、後述する光反射性のものでも、意匠性を有するものでも良い。接着剤層7及び剥離フィルム8も無くても良く、この場合接着剤を用いて屋根等の基材に接着される。

【0026】

上記及び以下で共通に使用される各材料は後述する。上記剥離フィルムとしては、ポリカーボネートフィルム、P E Tフィルム等が利用される。その厚さは、一般に $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましい。接着剤層に使用される樹脂としては、エチレン／酢酸ビニル共重合体、粘着性アクリル樹脂（例、ブチルアクリレート重合体）を挙げることができる。これらの樹脂は加熱等により架橋されても良い。その厚さは、一般に $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0027】

図2は本発明の有機色素増感型太陽電池を有する屋根材の実施形態の一例を示す断面図である。

【0028】

図2において、透明有機ポリマー基板1a、その表面に透明電極2aが設けられ、透明電極表面に分光増感色素4を吸着させた金属酸化物半導体膜3が形成され、その下方に透明電極と対向して対電極6（例、P t 電極）が設置されており、この対電極6は 光反射性透明有機ポリマー基板21の上に設けられた透明電極2b上に形成されており、そして金属酸化物半導体膜3と対電極6との間に電解質（溶液）5が封入されている。さらに、光反射性有機ポリマー基板21の裏面には、透明な接着剤層7が形成され、これにより屋根材28に太陽電池が貼付されている。

【0029】

この太陽電池は、上下の基板を可撓性のある有機ポリマーのフィルムであり、屋根材に予め接合されたものである。従って、通常の屋根材として使用することができ、且つ太陽電池の機能も併せ持つものである。即ち、屋根の設置と共に自動的に太陽電池の設置も行うことができるとの優位性を有する。この屋根材は、他の建材、例えばガラス窓、壁材であっても良い。光反射性有機ポリマー基板21は、一般に表面に反射層を有するものであり、これより金属酸化物電極で吸収されなかった太陽光が反射され、再度その反射光がこの電極に吸収されることになる。従って、意匠性と共に光エネルギーの有効利用が可能なものである。

【0030】

光反射性有機ポリマー基板 21 は、一般に後述する有機ポリマーフィルムにアルミニウム、銀等を用いて蒸着、スパッタリング等を行うことにより反射層を形成し、その上に透明電極を形成されたものである。反射層の厚さは、一般に $10\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、 $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。このような反射層が通電は可能な場合は、反射層が透明電極の機能を兼ねることができる。

【0031】

また、接着剤層は、前記のものを使用することができる。光反射性有機ポリマー基板 21 の代わりに、反射性のない通常の有機ポリマー基板を用いても良い。

【0032】

図 3 は本発明の有機色素増感型太陽電池を有する壁材の実施形態の一例を示す断面図である。

【0033】

図 3 において、透明有機ポリマー基板 1a、その表面に透明電極 2a が設けられ、透明電極表面に分光増感色素 4 を吸着させた金属酸化物半導体膜 3 が形成され、その下方に透明電極と対向して対電極 6（例、Pt 電極）が設置されており、この対電極 6 は 意匠性透明有機ポリマー基板 31 の上に設けられた透明電極 2b 上に形成されており、そして金属酸化物半導体膜 3 と対電極 6 との間に電解質（溶液）5 が封入されている。さらに、意匠性有機ポリマー基板 31 の裏面には、透明な接着剤層 7 が形成され、これにより壁材 38 に太陽電池が貼付されている。

【0034】

この太陽電池は、上下の基板を可撓性のある有機ポリマーのフィルムであり、壁材に予め接合されたものである。従って、通常の壁材として使用することができ、且つ太陽電池の機能も併せ持つものである。即ち、壁材の設置と共に自動的に太陽電池の設置も行うことができるとの優位性を有する。この壁材は、他の建材、例えばガラス窓、屋根材等どのようなものでも良い。意匠性有機ポリマー基板 31 は、着色されていたり、模様、文字等が施されていたりしており、意匠性或いは装飾性のあるものである。

【0035】

意匠性有機ポリマー基板 3 1 が着色された基板の場合、一般に後述する有機ポリマー基板（フィルム）に着色剤（顔料、染料）を含有させたもので、例えばポリマー材料と着色剤を熔融混練し、成膜することにより得られる。模様を付ける場合は、基板上に印刷等により、あるいは模様を有するフィルムを貼付することにより行うことができる。接着剤層は、前記のものを使用することができる。模様としては、木目調、煉瓦模様等を挙げることができる。

【 0 0 3 6 】

前述の本発明の金属酸化物半導体電極及びこれを有する有機色素増感型太陽電池は、基板上の透明電極に設けられる金属酸化物半導体膜 3 は、図 1 ～ 3 から明らかなように、大小様々な球状粒子が接合した形状を有し、表面に大きな凹凸と、内部に多数の空隙を有するものである。本発明の金属酸化物半導体膜は、気相成膜法により形成することが好ましい。

【 0 0 3 7 】

本発明の金属酸化物半導体膜は、上記のように一般に気相成膜法により形成され、且つその表面が粗く、空隙率が 2 5 % 以上であることが好ましい。さらに、空隙率は 3 0 % 以上、特に 3 5 % 以上であることが好ましい。このような形状により、有機色素の吸着量が多くな。空隙率の上限も有機色素の吸着量が多くなるのであれば 1 0 0 % 近くであっても良いが、膜としての形状を保持する観点から 9 5 % 程度が好ましい。

【 0 0 3 8 】

このように、気相成膜法により形成された金属酸化物半導体膜 3 は、表面の表面積が大きく、且つ内部の空洞の表面積も大きく、このため有機色素が吸着する表面積が大きい。さらには、このような構造（形状）のため、有機色素の表面及び内部への侵入が容易であり、短時間に色素吸着を完遂することができる。また、表面及び内部共に大きな表面積を有しているため、有機色素吸着量が増大しており、光のエネルギー変換効率が向上している。

【 0 0 3 9 】

このような構造を有する金属酸化物半導体膜 3 は、一般に、種々の気相成膜の形成方法により得ることができるが、基本的には、高電力での短時間成膜、高ガ

ス圧下での成膜が好ましく、さらにガス混合流量比の変化、アークイオンスパッタリングの使用等により、或いはこれらの方法を適宜組合せることにより行うことができる。この金属酸化物半導体膜 3 を形成するための方法は後述するが、特に好ましい方法としては、スパッタリング法である。

【0040】

上記透明有機ポリマー基板 1 a, 1 b, 2 1, 3 1 としては、可視光線の透過性を確保できる、透明な種々の有機ポリマー基板等を使用することができる。基板の厚さは、 $25\mu\text{m} \sim 10\text{mm}$ が一般的であり、 $0.1 \sim 10\text{mm}$ が好ましい。有機ポリマーの例としては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂、ポリカーボネート、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）及び ETFE（エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体）等のフッ素樹脂等を挙げることができる。

【0041】

また透明でない有機ポリマー基板も、上記と同様な材料が使用され、さらに着色、模様の付与がなされたものである。

【0042】

上記透明電極 2 a, 2 b としては、 In_2O_3 や SnO_2 の導電性金属酸化物薄膜を形成したもの、あるいは金属等の導電性材料からなる基板が用いられる。導電性金属酸化物の好ましい例としては、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、 $\text{ZnO}:\text{F}$ 、 CdSnO_4 を挙げることができる。

【0043】

上記透明電極 2 a 上には、光電変換材料用半導体である、分光増感色素を吸着させるための金属酸化物半導体膜が形成される。本発明の金属酸化物半導体としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化アンチモン、酸化ニオブ、酸化インジウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、硫化カドミウムなどの公知の半導体の一種または二種以上を用いることができる。特に、安定性、安全性の点から酸化チタンが好ましい。酸化チタンとしてはアナタース型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、無定形酸化チタン、メタチタン酸、オルソチタ

ン酸などの各種の酸化チタンあるいは水酸化チタン、含水酸化チタンが含まれる。本発明ではアナタース型酸化チタンが好ましい。金属酸化物半導体の膜厚が、10 nm 以上であることが一般的であり、100～1000 nm が好ましい。

【0044】

本発明の金属酸化物半導体膜は、例えば、上記材料に対応する金属及び／又は金属酸化物をターゲットとして用いて、気相成膜法、例えば、物理蒸着法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法またはプラズマCVD法、前記のようにスパッタリング法により、前記のような条件で形成することができる。本発明の金属酸化物半導体膜3を形成するための好ましい方法は、スパッタリング法を用い、前記のターゲット投入電力密度及び圧力の条件下に行うことであり、スパッタリング法としては、対向2極ターゲット方式スパッタリング法又はデュアルカソード型スパッタリング法、特に対向2極ターゲット方式スパッタリング法が好適であり、また反応性スパッタリング法も好ましい。

【0045】

上記金属酸化物半導体膜3を形成するための特に好ましい方法としては、スパッタリング法を用い、1. 3 W/cm^2 以上、さらに2. 6 W/cm^2 以上、特に 11 W/cm^2 以上のターゲット投入電力密度、及び0.6 Pa 以上、さらに2.0 Pa 以上、特に2.6 Pa 以上の圧力の条件下に行うことであり、スパッタリング法としては、特に対向2極ターゲット方式スパッタリング法が好適であり、また反応性スパッタリング法も好ましい。

【0046】

対向2極ターゲット方式スパッタリング法は、反応性スパッタリング法、即ち酸素ガス等の反応性のガスを導入しながら金属又は金属酸化物をスパッタリングすることが好ましい。特にターゲットとして金属チタン、酸化チタン、とりわけ導電性酸化チタンを用いて、酸素ガスを供給しながらスパッタリングを行うことが好ましい。

【0047】

上記のように、通常のスパッタリング条件より、過激な条件でスパッタリングを行うことにより、半導体膜を急速に形成することができ、これにより前記特定

の形状、構造を有する金属酸化物半導体膜を得ることができる。これにより有機色素の吸着量を大幅に増加させることが可能で、高いエネルギー変換効率を有し、高効率の太陽電池を得ることができる。

【0048】

前記のようにして得られた基板上の酸化物半導体膜表面に、有機色素（分光増感色素）を単分子膜として吸着させる。

【0049】

分光増感色素は、可視光領域および／または赤外光領域に吸収を持つものであり、本発明では、種々の金属錯体や有機色素の一種または二種以上を用いることができる。分光増感色素の分子中にカルボキシル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシル基、スルホン基、カルボキシアルキル基の官能基を有するものが半導体への吸着が早いため、本発明では好ましい。また、分光増感の効果や耐久性に優れているため、金属錯体が好ましい。金属錯体としては、銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニンなどの金属フタロシアニン、クロロフィル、ヘミン、特開平1-220380号公報、特許出願公表平5-504023号公報に記載のルテニウム、オスミウム、鉄、亜鉛の錯体を用いることができる。有機色素としては、メタルフリーフタロシアニン、シアニン系色素、メロシアニン系色素、キサンテン系色素、トリフェニルメタン色素を用いることができる。シアニン系色素としては、具体的には、NK1194、NK3422（いずれも日本感光色素研究所（株）製）が挙げられる。メロシアニン系色素としては、具体的には、NK2426、NK2501（いずれも日本感光色素研究所（株）製）が挙げられる。キサンテン系色素としては、具体的には、ウラニン、エオシン、ローズベンガル、ローダミンB、ジブロムフルオレセインが挙げられる。トリフェニルメタン色素としては、具体的には、マラカイトグリーン、クリスタルバイオレットが挙げられる。

【0050】

有機色素（分光増感色素）を導電体膜に吸着させるこのためには、有機色素を有機溶媒に溶解させて形成した有機色素溶液中に、常温又は加熱下に酸化物半導体膜を基板とともに浸漬すればよい。前記の溶液の溶媒としては、使用する分光増

感色素を溶解するものであればよく、具体的には、水、アルコール、トルエン、ジメチルホルムアミドを用いることができる。

【0051】

このようにして、本発明の有機色素増感型金属酸化物半導体電極（光電変換材料用半導体）を得る。

【0052】

このようにして得られた、基板上に透明電極及び有機色素吸着金属酸化物半導体が形成された有機色素増感型金属酸化物半導体電極を用いて、太陽電池を作製する。例えば、透明電極（透明性導電膜）をコートした透明有機ポリマー基板上に光電変換材料用半導体膜を形成して電極とし、次に、対電極として別の透明性導電膜をコートした有機ポリマー基板（一般に透明電極を有する基板のその電極上にコートされる）を封止剤により接合させ、これらの電極間に電解質を封入して太陽電池とすることができる。

【0053】

本発明の半導体膜に吸着した分光増感色素に太陽光を照射すると、分光増感色素は可視領域の光を吸収して励起する。この励起によって発生する電子は半導体に移動し、次いで、透明導電性電極を通過して対電極に移動する。対電極に移動した電子は、電解質中の酸化還元系を還元する。一方、半導体に電子を移動させた分光増感色素は、酸化体の状態になっているが、この酸化体は電解質中の酸化還元系によって還元され、元の状態に戻る。このようにして、電子が流れ、本発明の光電変換材料用半導体を用いた太陽電池を構成することができる。

【0054】

上記電解質（レドックス電解質）としては、 I^-/I_3^- 系や、 Br^-/Br_3^- 系、キノン／ハイドロキノン系等が挙げられる。このようなレドックス電解質は、従来公知の方法によって得ることができ、例えば、 I^-/I_3^- 系の電解質は、ヨウ素のアンモニウム塩とヨウ素を混合することによって得ることができる。電解質は、液体電解質又はこれを高分子物質中に含有させた固体高分子電解質であることができる。液体電解質において、その溶媒としては、電気化学的に不活性なものが用いられ、例えば、アセトニトリル、炭酸プロピレン、エチレン

カーボネート等が用いられる。対極としては、導電性を有するものであればよく、任意の導電性材料が用いられるが、 I_3^- イオン等の酸化型のレドックスイオンの還元反応を十分な速さで行わせる触媒能を持ったものの使用が好ましい。このようなものとしては、白金電極、導電材料表面に白金めっきや白金蒸着を施したもの、ロジウム金属、ルテニウム金属、酸化ルテニウム、カーボン等が挙げられる。

【0055】

本発明の太陽電池は、前記酸化物半導体電極、電解質及び対電極をケース内に収納して封止するが、それら全体を樹脂封止しても良い。この場合、その酸化物半導体電極には光があたる構造とする。このような構造の電池は、その酸化物半導体電極に太陽光又は太陽光と同等な可視光をあてると、酸化物半導体電極とその対極との間に電位差が生じ、両極間に電流が流れるようになる。

【0056】

【実施例】

以下に実施例を示し、本発明についてさらに詳述する。

【0057】

〔実施例1〕

(1) 透明電極付き透明有機ポリマー基板の作製

スパッタリング装置を用いて、透明有機ポリマー基板上に透明電極膜を形成した。

【0058】

5×5 cmのポリエチレンテレフタレート基板（厚さ：188 μ m）上に、100 mm ϕ のITO（インジウムスズ酸化物）のセラミックターゲットを用い、アルゴンガスを10 cc/分、酸素ガスを1.5 cc/分で供給しながら、装置内の圧力を5 ミリトール(mTorr)に設定し、供給電力500 Wの条件で5分間スパッタリングを行い、厚さ3000 ÅのITO膜を形成した。表面抵抗は10 Ω/\square であった。

【0059】

(2) 金属酸化物半導体膜の作製

対向ターゲット方式スパッタリング装置を用いて、上記のITO透明電極ガラス上に、直径100mmの金属チタンターゲットを2枚配置し、酸素ガスを5cc/分、アルゴンガスを5cc/分で供給した後、装置内の圧力を5ミリトール(0.7Pa)に設定し、供給電力3kW(電力密度19W/cm²)の条件で32分間スパッタリングを行い、厚さ3000Åの酸化チタン膜を形成した。

【0060】

得られた半導体膜の空隙率を測定した。

【0061】

空隙率の測定方法：

下記の重量をそれぞれ測定し、下記式より求めた(測定はJISZ8807に準じて行った)：

w1：水を十分に含ませた試料質量(g)

w2：試料の絶乾質量(g)

w3：試料の浮力(g)

空隙率 = (w1 - w2) / w3 × 100

上記測定により、上記半導体膜の空隙率は17%であった。

【0062】

(3) 分光増感色素の吸着

シスージ(チオシアナト)-ビス(2, 2'-ビピリジル-4-ジカルボキシレート-4'-テトラブチルアンモニウムカルボキシレート)ルテニウム(II)で表される分光増感色素をエタノール液に溶解した。この分光増感色素の濃度は3×10⁻⁴モル/lであった。次に、このエタノールの液体に、膜状の酸化チタンを形成した前記の基板を入れ、室温で18時間浸漬して、本発明の金属酸化物半導体電極を得た。この試料の分光増感色素の吸着量は、酸化チタン膜の比表面積1cm²あたり10μgであった。

【0063】

(4) 対電極付き透明有機ポリマー基板への接着剤層、剥離フィルムの設置

対電極として、ポリエチレンテレフタレート基板(厚さ：188μm)上にフッ素をドーピングした酸化スズをコートし、さらにその上に白金を担持した透明導電

性有機ポリマー基板を用いた。

【0064】

透明導電性有機ポリマー基板の裏面に、接着剤層（エチレン酢酸ビニル共重合体）を介して、剥離シート（厚さ $75\mu\text{m}$ ；商品名 No. 23、藤森工業（株）製）を 80°C で押圧して、貼付した。

【0065】

（5）太陽電池の作製

得られた2つの電極の間に電解質を入れ、この側面を樹脂で封入した後、リード線を取付けて、本発明の太陽電池を作製した。なお、電解質は、アセトニトリルの溶媒に、ヨウ化リチウム、1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、ヨウ素及びt-ブチルピリジンを、それぞれの濃度が0.1モル/l、0.3モル/l、0.05モル/l、0.5モル/lとなるように溶解したものを用いた。

【0066】

得られた太陽電池に、ソーラーシュミレーターで $100\text{W}/\text{m}^2$ の強度の光を照射したところ、 V_{oc} （開回路状態の電圧）は 0.58V であり、 J_{oc} （回路を短絡したとき流れる電流の密度）は $1.30\text{mA}/\text{cm}^2$ であり、FF（曲線因子）は 0.53 であり、 η （変換効率）は 4.01% であった。これは太陽電池として有用であることがわかった。

【0067】

〔実施例2〕

（4）対電極付き透明有機ポリマー基板への接着剤層、剥離フィルムの設置を下記のように行った以外、実施例1と同様にして太陽電池を作製した。

（4）対電極付き透明有機ポリマー基板への接着剤層、剥離フィルムの設置
スパッタリング装置を用いて、透明電極膜を作製した。

【0068】

$5\times 5\text{cm}$ のポリエチレンテレフタレート基板（厚さ： $188\mu\text{m}$ ）の表面にアルミニウムを蒸着してアルミニウムの反射層（厚さ 300nm ）を形成した。この反射層は電極を兼ねるものである。

【0069】

上記透明導電性有機ポリマー基板の裏面に、実施例1と同様にして接着剤層及び剥離シートを設置した。

【0070】

実施例1と同じ測定により得られた、空隙率は19%であった。

【0071】

得られた反射層付き太陽電池を屋根材の表面にロールにより貼付し、太陽電池付き屋根材を得た。

【0072】

得られた屋根材に、ソーラーシミュレーターで 100 W/m^2 の強度の光を照射したところ、 V_{oc} （開回路状態の電圧）は 0.59 V であり、 J_{sc} （回路を短絡したとき流れる電流の密度）は 1.31 mA/cm^2 であり、 FF （曲線因子）は 0.53 であり、 η （変換効率）は 4.12% であり、太陽電池として有用であることがわかった。

【0073】

この太陽電池を屋外に1ヶ月曝した後、上記特性の低下はほとんど見られなかった。

【0074】

[実施例3]

(4) 対電極付き透明有機ポリマー基板への接着剤層、剥離フィルムの設置を下記のように行った以外、実施例1と同様にして太陽電池を作製した。

(4) 対電極付き透明有機ポリマー基板への接着剤層、剥離フィルムの設置

表面に印刷により木目調の模様を形成した $5\times 5\text{ cm}$ のポリエチレンテレフタレート基板（厚さ： 2 mm ）の表面にフッ素をドーピングした酸化スズをコートし、さらにその上に白金を担持した透明導電性有機ポリマー基板を用いた。

【0075】

上記透明導電性有機ポリマー基板の裏面に、実施例1と同様にして接着剤層及び剥離シートを設置した。

【0076】

上記太陽電池を、剥離シートを除去して、ガラス板の表面に貼付し、太陽電池付きガラス板を得た。

【0 0 7 7】

実施例 1 と同じ測定により得られた、空隙率は 1 9 % であった。

【0 0 7 8】

この太陽電池を屋外に 1 ヶ月曝した後、木目調の模様を観察したが、退色現象はほとんど見られなかった。

【0 0 7 9】

【発明の効果】

以上から明らかなように、本発明の有機色素増感型太陽電池は、基板として可撓性のある有機ポリマーフィルムを使用しており、これによりどのような材料の表面にでも貼付、或いは設置することができる。また本発明の有機色素増感型太陽電池は、柔軟性があるかつ意匠性、装飾性（着色、模様、高反射）のある貼付可能な装飾性が備えられた太陽電池であるので、装飾性の必要なところにも設置することができる。さらにまた本発明のこのような太陽電池が貼付等により設置された屋根材、壁材等の建材は、建材として利用することにより、太陽電池としての機能も得ることができるとの優位性を有する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の太陽電池の実施形態の一例を示す断面図である。

【図 2】

本発明の太陽電池の別の実施形態の一例を示す断面図である。

【図 3】

本発明の太陽電池の別の実施形態の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

1 a 透明有機ポリマー基板

1 b 有機ポリマー基板

2 a 透明電極

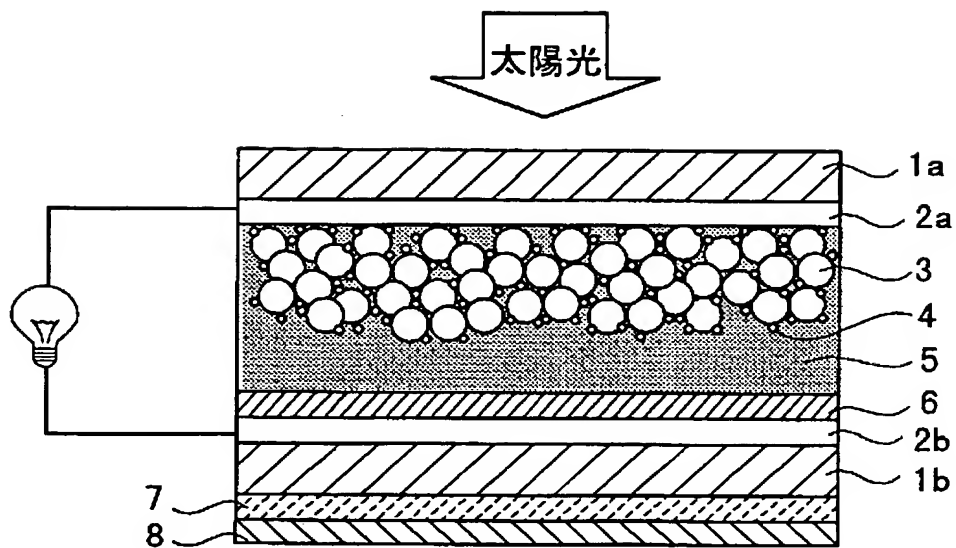
2 b 透明電極

- 3 金属酸化物半導体膜（電極）
- 4 分光増感色素
- 5 電解質
- 6 対電極
- 7 接着剤層
- 8 剥離フィルム
- 2 1 光反射性有機ポリマー基板
- 3 1 意匠性有機ポリマー基板
- 2 8 屋根材
- 3 8 壁材

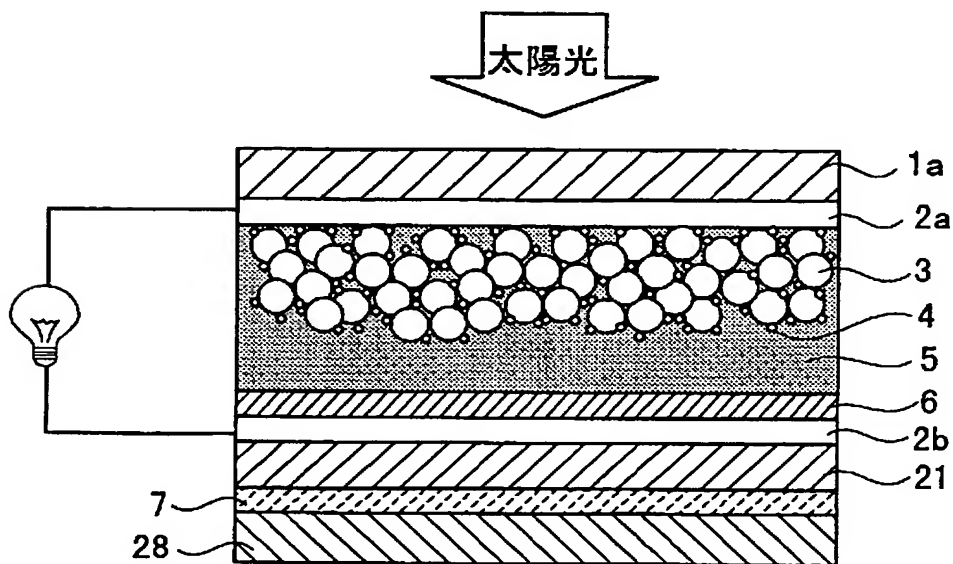
【書類名】

図面

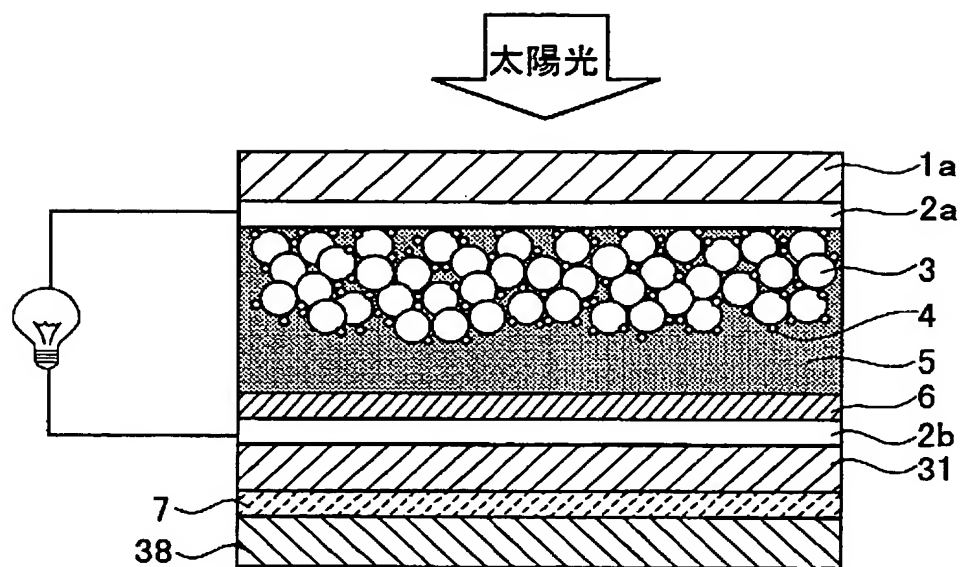
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 柔軟で設置しやすい有機色素増感型太陽電池を提供すること。

【解決手段】 表面に透明電極を有する透明基板、その透明電極上に形成された金属酸化物半導体膜及びその半導体膜表面に吸着した有機色素からなる有機色素増感型金属酸化物半導体電極と、この電極に対向して設けられた対電極とからなり、さらに両電極間にレッドクス電解質が注入されてなる有機色素増感型太陽電池であって、該透明基板が透明有機ポリマー基板であり、且つ該対電極が、表有機ポリマー基板上に設けられていることを特徴とする有機色素増感型太陽電池。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 3 5 4 0 5
受付番号	5 0 2 0 1 2 0 3 2 5 2
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 8 月 1 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 8月13日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 3 5 4 0 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 7 8]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号
氏 名	株式会社ブリヂストン